

© EPODOC / EPO

10633 206  
11.24.03

PN - JP6325731 A 19941125  
PD - 1994-11-25  
PR - JP19930110434 19930512  
OPD - 1993-05-12  
TI - QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY DEVICE AND  
CORRECTION VOLTAGE SETTING METHOD  
IN - YOSHINARI KIYOMI; OSE YOICHI; NAKAJIMA FUMIHIKO  
PA - HITACHI LTD  
IC - H01J49/42

© WPI / DERWENT

TI - Quadrupole mass analysis apparatus - incorporates quadruple electrodes and shape error compensation voltage regulation apparatus for compensation power supply to supply compensation voltage to each electrode

PR - JP19930110434 19930512

PN - JP6325731 A 19941125 DW199507 H01J49/42 010pp

PA - (HITA ) HITACHI LTD

IC - H01J49/42

AB - J06325731 The quadrupole mass analysis apparatus has a quadruple electrode (1) containing four rod electrodes (2,3,4,5) in parallel. Wiring (8) connects the rod electrodes with main power supply (6) and shape error compensation power supply (7). The ion source (9) and ion detector (10) are connected to the quadruple electrode. Shape error compensation voltage regulation apparatus (13) is connected to ion detector; wiring, compensation power supply and automatic test pattern generation apparatus (12). The compensation power supply carries out superposition of main DC supply voltage with high frequency voltage and rectifies the electric field distortion due to arrangement error in rods. The distortion in potential distribution is thus eliminated.

- USE/ADVANTAGE - For use in ion mass analysis and high mass resolution. Performs automatic setup of compensation voltage to compensate for arrangement error in rods.
- (Dwg.1/10)

OPD - 1993-05-12

AN - 1995-046482 [07]

© PAJ / JPO

PN - JP6325731 A 19941125



- PD - 1994-11-25
- AP - JP19930110434 19930512
- IN - YOSHINARI KIYOMI; others02
- PA - HITACHI LTD
- TI - QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY DEVICE AND  
CORRECTION VOLTAGE SETTING METHOD
- AB - PURPOSE:To set a correction voltage automatically by applying  
superposing correction voltage values corresponding to the setting  
slippages of rod electrodes from the idial electrode positions, to the  
four rod electrodes respectively.
- CONSTITUTION:In order to operate a quadrupole electrode1, a  
superposing voltage of a DC voltage U and a high-frequency  
voltage V is applied to rod electrodes 2, 3, 4, and 5 from a main  
power source 6. However, there are the electrode positioning  
slippages from the ideal electrode positions to the electrodes2, 3, 4  
, and 5, and the slippage amounts are distributed in the positions in  
the rod axial directions. Consequently, different correction voltages  
are applied to the electrodes 2, 3, 4, and 5 respectively from a  
formation error correcting power source device7 and the main  
power source 6. The device 7 harmonizes the alignment form errors  
of the electrodes 2, 3, 4, and 5, that is, the potential distribution  
distortion of the quadrupole electric field generated following the  
position slippages from the ideal voltages of the rod electrodes.  
This generating voltage is made in the same frequency with the  
main voltage, that is, the superposing voltage of a DC voltage dU  
and a high-frequency voltage dV.
- I - H01J49/42



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-325731

(43) 公開日 平成6年(1994)11月25日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 J 49/42

識別記号

庁内整理番号

4230-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-110434

(22) 出願日 平成5年(1993)5月12日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 吉成 清美

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72) 発明者 小瀬 洋一

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72) 発明者 中島 文彦

茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所計測器事業部内

(74) 代理人 弁理士 鶴沼 辰之

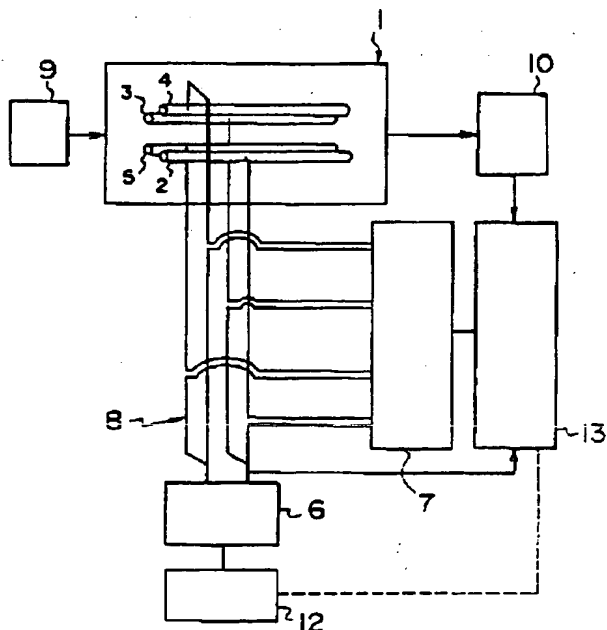
(54) 【発明の名称】 四重極質量分析装置と補正電圧設定方法

(57) 【要約】

【目的】 装置自体が組立後に保持する配置形状誤差に伴う性能低下を何時でも容易に電気的手段によって補償できる四重極質量分析装置を提供することと、補償を適切に行うための補正電圧を自動設定する方法を提供することが目的である。

【構成】 四重極質量分析装置は四重極電極と、主電源装置と、主電源電圧に重畳印加して電極配置形状誤差に伴う電界歪を補正する電圧の供給用形状誤差補正電源装置と、イオン検出装置とを備え、これに主電源の直流電圧と高周波電圧との組合せを順次変化させる自動テストパターン発生装置と補正電源用の形状誤差補正電圧調整装置とを接続して補正電圧を自動設定させる。

【効果】 実用上充分満足できるレベルで目的を達成することができた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平行4本のロッド電極を備える四重極電極と、該電極に印加する直流と高周波との重畳電圧である主電圧を供給する主電源装置と、該主電圧に重畳印加して前記ロッド電極の理想電極からの位置ずれに伴う電位分布の歪を補償する補正電圧をそれぞれのロッド電極に供給する形状誤差補正電源装置とを備える四重極質量分析装置。

【請求項2】 請求項1において、前記ロッド電極それぞれの理想電極からの位置ずれを表わす正規化形状誤差の設定に際して4本の理想電極中央点から理想電極に向う軸方向の成分値を使用し、該正規化形状誤差、即ち4本の理想電極中央点と理想電極表面との間の最短距離に対する位置ずれの比率の1乃至3倍の間の比率を主電圧に対して有する電圧を前記補正電圧として設定することを特徴とする四重極質量分析装置の補正電圧設定方法。

【請求項3】 請求項2において、前記補正電圧の周波数は、直流と高周波との重畳電圧構成の主電圧の周波数に等しく、前記補正電圧の直流電圧値と高周波電圧値とはそれぞれ零を含む可変電圧値であることを特徴とする四重極質量分析装置の補正電圧設定方法。

【請求項4】 平行4本のロッド電極を備える四重極電極と、該電極に印加する直流と高周波との重畳電圧である主電圧を供給する主電源装置と、該主電圧に重畳印加して前記ロッド電極の理想電極からの位置ずれに伴う電位分布の歪を補償する補正電圧を供給する形状誤差補正電源装置とを備え、前記ロッド電極はロッド軸全長に亘って電気的に複数個に分割され、前記形状誤差補正電源装置は各分割ロッド電極ごとに異なる補正電圧を供給し得るものであることを特徴とする四重極質量分析装置。

【請求項5】 平行4本のロッド電極を備える四重極電極と、該電極に印加する直流と高周波との重畳電圧である主電圧を供給する主電源装置と、該主電圧に重畳印加して前記ロッド電極の理想電極からの位置ずれに伴う電位分布の歪を補償する補正電圧をそれぞれのロッド電極に供給する形状誤差補正電源装置と、前記ロッド電極のイオン出口側に設けられたイオン検出装置とを備え、さらに前記主電源装置に接続して直流電圧と高周波電圧との組合せを順次変化させたテストパターンを発生させる自動テストパターン発生装置と前記形状誤差補正電源装置に接続し前記自動テストパターン発生装置に連動して適正補正電圧値を探究して自動設定する形状誤差補正電圧調整装置とを接続可能にしてなる四重極質量分析装置。

【請求項6】 請求項5において、前記主電源装置にテストパターンを発生させる自動テストパターン発生装置と該自動テストパターン発生装置に連動する形状誤差補正電圧調整装置とを接続し、前記イオン検出装置の出力を活用して前記形状誤差補正電圧の自動設定を行う四重極質量分析装置の補正電圧設定方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、イオン質量分析に用いられる高イオン透過率と高質量分解能の性能を有する四重極質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 四重極質量分析装置は、質量分解能が高くなる程四重極電極、即ち、平行4本のロッド電極に対する高い組立精度が要求され、製作上のネックが存在する。従来からこの組立精度向上のため、精密切削加工技術を用い熟練工の腕に頼って組立て調整を行っているが、組立精度の向上には限界が存在する。ロッド電極の組立精度維持向上のため、例えば特開昭62-103956号公報や実公平3-38763号公報に見られるように熱による膨脹収縮の繰返しに対処するロッドの保持方式の工夫やロッド位置微調整手段を設ける工夫などがなされてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの方法はいずれも機械的に精度を向上しようとするもので、精度を上げようとするとコストが飛躍的に増大する。また一度組立てられてしまった後で誤差が発見されても機械的修正が難しく、歩留まり低下の原因となる。

【0004】 本発明の目的は、四重極質量分析装置自体が組立後において保持する配置形状誤差、即ちロッド電極の理想電極からの位置ずれに伴って生ずる性能低下を何時でも容易に電気的手段によって補償できる四重極質量分析装置を提供することにある。更にはこの補償を適切に行うための形状誤差補正電圧の設定方法を提供することももう一つの目的である。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するため、本発明による四重極質量分析装置は、平行4本のロッド電極を備える四重極電極と、該電極に印加する直流と高周波との重畳電圧である主電圧を供給する主電源装置と、該主電圧に重畳印加して前記ロッド電極の理想電極からの位置ずれに伴う電位分布の歪を補償する補正電圧をそれぞれのロッド電極に供給する形状誤差補正電源装置とを備える。

【0006】 前記ロッド電極それぞれの理想電極からの位置ずれを表わす正規化形状誤差の設定に際して4本の理想電極中央点から理想電極に向う軸方向の成分値を使用し、該正規化形状誤差、即ち4本の理想電極中央点と理想電極表面との間の最短距離に対する位置ずれの比率の1乃至3倍の間の比率を主電圧に対して有する電圧を前記補正電圧として設定する。

【0007】 前記補正電圧の周波数は、直流と高周波との重畳電圧構成の主電圧の周波数に等しく、前記補正電圧の直流電圧値と高周波電圧値とはそれぞれ零を含む可変電圧値である。

3

【0008】平行4本のロッド電極を備える四重極電極と、該電極に印加する直流と高周波との重畳電圧である主電圧を供給する主電源装置と、該主電圧に重畳印加して前記ロッド電極の理想電極からの位置ずれに伴う電位分布の歪を補償する補正電圧を供給する形状誤差補正電源装置とを備え、前記ロッド電極はロッド軸全長に亘って電氣的に複数個に分割され、前記形状誤差補正電源装置は各分割ロッド電極ごとに異なる補正電圧を供給し得る四重極質量分析装置とすることもできる。

【0009】前記四重極質量分析装置に、前記主電源装置に接続して直流電圧と高周波電圧との組合せを順次変化させたテストパターンを発生させる自動テストパターン発生装置と該自動テストパターン発生装置に連動する形状誤差補正電圧調整装置とを接続し、イオン検出装置の出力を活用して前記形状誤差補正電圧の自動設定を行ってもよい。

【0010】

【作用】四重極電極の平行4本のロッド電極には、主電源装置から直流と高周波との重畳電圧を印加し、イオンが四重極電場の中を安定に透過できる直流電圧と高周波電圧との組合せにはイオン質量によって差のあることを利用して質量分析を行う。しかし4本のロッド電極の中の1本でも理想電極位置からずれると四重極電場が歪められ、その歪がイオン質量判定に誤差を生む。これは、質量分解能やイオン透過率などの性能低下が原因であり、この性能低下は直接的には電場、即ち電位分布の歪によるものなので、ロッド電極の配置形状誤差によって生ずる電場の乱れは、各ロッド電極に印加されるそれぞれの形状誤差補正電圧の調整によって補償され得る。しかしロッド軸方向に沿っての形状誤差には分布があり、これを押しなべて1つの値にして補正電圧を印加するよりも各ロッド電極をロッド軸方向に電氣的に分割し、それぞれの分割単位毎に別々の補正電圧を印加すれば、補正精度は向上する。ロッド電極の出口側に設けられたイオン検出装置が出すイオンの四重極電場の中の安定透過情報を利用し、主電圧の直流電圧と高周波電圧との組合せを順次変化させるための自動テストパターン発生装置に連動して主電圧に対応する安定透過領域を測定する。そしてイオン透過率と質量分解能に関するデータを計算して補正電圧を自動設定できる形状誤差補正電圧調整装置を形状誤差補正電源装置に接続すれば四重極質量分析装置の性能の改善を図ることが可能になる。

【0011】

【実施例】本発明による第1の実施例を図1乃至図8により説明する。

【0012】図1はロッド電極各々の位置を測定し計算によって理想電極からの位置ずれ補償をするための補正電圧値を設定する本発明による第1の実施例の四重極質

4

量分析装置全体の構成図である。1は四重極電極で、平行4本のロッド電極2、3、4、5から構成され、6は主電源装置、7は形状誤差補正電源装置、8は配線、9はイオン源、10はイオン検出装置である。四重極電極1を動作させるために、主電源6によって直流電圧 $U$ と高周波電圧 $V$ との重畳電圧を各ロッド電極2、3、4、5に印加する。しかし、4本のロッド電極2、3、4、5には図2で説明するように理想電極位置からの電極の配置ずれが存在し、しかもそのずれ量はロッド軸方向の位置による分布を有しているのが普通である。このため、理想電極が形成する四重極電場からは歪んでいる四重極電場が形成されるので、各ロッド電極ごとに別の電圧印加が必要である。このためロッド電極ごとに異なる補正電圧の印加が可能に構成される形状誤差補正電源装置7とそれぞれの形状誤差補正電源を主電源装置6に直列接続した上、各ロッド電極にまで伸ばして接続する回路構成の配線8とを備える。形状誤差補正電源装置7はロッド電極の配置形状誤差、即ちロッド電極の理想電極からの位置ずれに伴って生ずる四重極電場の電位分布歪を補正するための電圧発生装置であり、その発生電圧は主電圧と同一周波数即ち直流電圧 $dU$ と高周波電圧 $dV$ との重畳電圧となっている必要がある。但し補正電圧値 $dU$ と $dV$ はそれぞれ零を含む可変電圧値である。

【0013】図2はロッド電極の配置形状誤差の説明図である。この図はロッド電極3、4、5が理想電極位置と一致して配置され、ロッド電極2にのみ配置形状誤差があるものとして示してある。従ってロッド電極2についてのみ配置形状誤差の説明をするが、現実のロッド電極にはロッド電極3、4、5についてもロッド電極2と同様に配置形状誤差が存在するので、それぞれのロッド電極についてロッド電極2と同様な分析が必要になる。ロッド軸 $Z$ 方向に分布して断面 $i$ 、 $j$ が図示されているが、これはロッド電極2の配置形状誤差測定断面を意味する。 $i$ 断面の拡大図が下方に示してあり、 $11$ がロッド電極2の理想電極位置を示す電極である。4本の理想電極中央点0から理想電極表面までの最短距離を $r_0$ 、この表面の点のロッド電極2の位置ずれ距離を $d1_i$ 、その径方向成分を $dr_{2i}$ 、接線方向成分を $dp_i$ として表わしてある。この $d1_i$ が $i$ 断面におけるロッド電極2の配置形状誤差の値であり、測定断面は、 $i=1\sim n$ を選んである。通常ロッド軸方向全長に亘っての総合的表現としての配置形状誤差の代表値には、最大値 $d1_2(\max)$ 、最小値 $d1_2(\min)$ 、平均値 $d1_2(\text{mean})$ 、中央値 $d1_2(\text{mdn})$ などがよく使われる。平均値 $d1_2(\text{mean})$ と中央値 $d1_2(\text{mdn})$ は次の(1)

(2)式で表わされる。

【0014】

・【数1】

$$d l_2 (\text{mean}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d l_{2i} \quad (1)$$

【0015】

\* \* 【数2】

$$d l_2 (\text{mdn}) = \frac{1}{2} \{d l_2 (\text{max}) + d l_2 (\text{min})\} \quad (2)$$

【0016】図3にロッド電極の配置形状誤差測定器の1例を示す。エアマイクロ式内面測定器の端子面と測定面との間に一定流量の空気を流し、圧力変動の値から端子面と測定面との間隔を導出すると共に端子の動きによって測定面の位置を測定するようになっている。この端子を軸方向に連続的に移動させてロッド電極毎の位置分布を測定する。

【0017】本実施例においては、測定上の便利も考えて、正規化形状誤差代表値  $d L_2 (\text{rep})$ 、即ち4本の理想電極中央点と理想電極表面との間の最短距離に対する※

※形状誤差代表値の比率は、径方向成分値を使って求める正規化形状誤差の最大値  $d R_2 (\text{max})$ 、最小値  $d R_2 (\text{min})$ 、10 10、平均値  $d R_2 (\text{mean})$ 、中央値  $d R_2 (\text{mdn})$  の中のいずれか1つを選択することにする。勿論正規化形状誤差の最大値  $d R_2 (\text{max})$  と最小値  $d R_2 (\text{min})$  との間の値であればどの値を選択してもよいことではある。これらの値は次の(3)乃至(6)式によって計算される。

【0018】

【数3】

$$d R_2 (\text{max}) = \frac{1}{r_0} \cdot d r_2 (\text{max}) \quad (3)$$

【0019】

★ ★ 【数4】

$$d R_2 (\text{min}) = \frac{1}{r_0} \cdot d r_2 (\text{min}) \quad (4)$$

【0020】

☆ ☆ 【数5】

$$d R_2 (\text{mean}) = \frac{1}{r_0 \cdot n} \sum_{i=1}^n d r_{2i} \quad (5)$$

【0021】

◆ ◆ 【数6】

$$d R_2 (\text{mdn}) = \frac{1}{2 r_0} \{d r_2 (\text{max}) + d r_2 (\text{min})\} \quad (6)$$

【0022】そしてロッド電極2に対する補正直流電圧、 $d U_2$ と補正高周波電圧  $d V_2$ は次の(7)(8)式\*

\*で求められる。

【0023】

$$d U_2 = h \cdot U \cdot d L_2 (\text{rep}) \quad (7)$$

$$d V_2 = h \cdot V \cdot d L_2 (\text{rep}) \quad (8)$$

ここに  $h$  は1~3の任意の有理数とするが、最適値は2である。このような計算にも拘らず  $d U_2 = 0$  あるいは  $d V_2 = 0$  を選択することもあり得る。これらの不確定の選択要素は、最終的にはイオン検出装置を用いる後述の方法による良否判定結果の統計処理によって決定すべきものである。

【0024】図4に形状誤差補正電圧設定過程を示す。この形状誤差補正電圧設定処理は各ロッド電極毎に行われる。最初のステップで補正対象の配置形状誤差を選定する。図2で説明したように配置形状誤差  $d l$  は径方向成分  $d r$  と接線方向成分  $d p$  とで構成されるので各測定値を成分に分解し、径方向成分  $d r$  の値のみを電圧補正対象値として採用する。次に正規化形状誤差代表値の設定を行う。正規化の意味は、4本の理想電極中央点から

理想電極表面までの最短距離  $r_0$  に対する比率のことで、正規化形状誤差代表値  $d L_2 (\text{rep})$  には(3)(4)式で示される正規化形状誤差の最大値  $d R_2 (\text{max})$  と最小値  $d R_2 (\text{min})$  の間の値を選ぶことになるが、(5)(6)式に示す正規化形状誤差の平均値  $d R_2 (\text{mean})$  又は中央値  $d R_2 (\text{mdn})$  のいずれかを選定するのが普通である。次に補正対象電圧種類の選定を行う。補正対象電圧の種類としては、直流電圧  $d U$  と高周波電圧  $d V$  とがあり、この2者を組合せた3種類が選定対象となる。直流電圧  $d U$  と高周波電圧  $d V$  とを組合せたものが精度的には一番よいが、いずれか一方を零電圧としても十分な効果が期待できるので精度との絡みでいずれか一方を零電圧としても十分な場合も多い。次に補正電圧値を決定するが、(7)(8)式を使って計算で求める。



hは2とするのが普通である。

【0025】理想四重極による前記の配置形状誤差測定

断面内の電位分布は(9)式によって与えられる。 \*

$$\phi(x, y) = \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) \quad (9)$$

【0027】ここに $\omega$ は高周波電圧の周期変化の角速度である。

【0028】理想電極11表面の電位 $\phi_0$ は $x=r_0$ ,  $y=0$ を(9)式に代入すれば求まり、X軸方向に $dr_2$ だけずれた点の電位 $\phi_2$ は $x=r_0+dr_2$ ,  $y=0$ を※

$$\phi_2 \doteq \left\{ 1 + 2 \frac{dr_2}{r_0} \right\} \phi_0 = \phi_0 + \Delta \phi_2 \quad (10)$$

【0030】となる。これは、理想電極が発生させる電位分布と同一の電位分布を $dr_2$ だけ外方に平行移動した電極が発生させるためには、(10)式の $\Delta \phi_2$ だけ大きな電位を付与する必要があることを示しており、各☆

$$\Delta \phi_{2i} = 2 \frac{dr_{2i}}{r_0} \phi_0 \quad (11)$$

【0032】各断面毎に印加電圧を変えることは出来ないでロッド電極全長に亘っての平均値を使用するのがよいが、各断面に存在する平均値からの偏差は四重極電極通過イオンの進路安定性に影響を及ぼすので、機械的には1本のロッド電極を電気的には分割して、分割電極毎の必要増分電圧をそれぞれに適切な値に調整することによって各断面に存在する偏差を小さくして四重極質量分析装置の性能を向上させることができる。この電気的分割手段は薄膜等、短い程良い。

【0033】本実施例による性能補償の効果をイオンの軌道シミュレーションによって検証した。図5は性能補償効果をイオンの軌道シミュレーションによって求める☆

$$a = 8eU/mr_0^2\omega^2 \quad (12)$$

$$q = 4eV/mr_0^2\omega^2 \quad (13)$$

ここに、 $e$ は透過イオンが帯電している電荷、 $m$ は透過イオンの質量である。(12)(13)式から判るように $a$ は直流電圧値に比例する値、云うなれば正規化直流電圧指数であり、 $q$ は高周波電圧値に比例する値、云うなれば正規化高周波電圧指数である。 $a-q$ 安定透過領域とは、四重極電場内のイオンの運動方程式を解いてイオンが四重極電極内を安定に透過できる正規化直流電圧指数の値と正規化高周波電圧指数の値の組合せ領域を表わしたもので、理想電極配置の場合(図6乃至図8の全図に図示)は実線で示した曲線より下の部分、図5の電極配置の場合は塗り潰し表示の範囲内の部分がイオンの安定透過領域を表わす。この $a-q$ 安定透過領域の面積はイオンの透過率に、 $a-q$ 安定透過領域の頂点の位置及びその付近の形状は質量分解能に密接に関係するが、正規化電圧指数 $a$ ,  $q$ を使用しているので、 $a-q$ 安定

\*【0026】

【数7】

※(9)式に代入すれば求まる。 $(dr_2/r_0)^2 \ll dr_2/r_0$ と置いて近似解を求めると

【0029】

【数8】

☆断面毎の理想増加電位 $\Delta \phi_{2i}$ が次式の値であることを示していることでもある。

【0031】

【数9】

☆実際に用いたロッド電極の配置状態を示すもので、1本のロッド電極のみを理想電極位置から外方へ $50 \mu m$ 平行移動させた状態で解析した。このロッド電極では $dL(rep) = dR(min) = dR(mean) = dR(md) = dR(max)$

である。補正対象電圧の種類は直流・高周波いずれか一方が零電圧の場合について解析し、補正電圧値は $h=2$ として求めることにした。性能を表す指標には図6乃至図8に示す $a-q$ 安定透過領域図を採用した。 $a$ の値と $q$ の値は(12)(13)式で定義される。

【0034】

$$(12)$$

$$(13)$$

透過領域の頂点の位置は質量 $m$ には関係しない。図6は直流電圧も高周波電圧も補正していない場合を、図7は直流電圧 $dU$ のみで補正した場合を、図8は高周波電圧 $dV$ のみで補正した場合を示している。図から判るように、補正電圧を印加しない配置形状誤差を保持する電極の特性曲線では理想配置電極の特性曲線に比べて変形しかつ縮まっているのでイオン透過率、質量分解能ともに低下している。しかし(7)、(8)式で $h=2$ とした補正直流電圧値 $dU$ と補正高周波電圧値 $dV$ とをそれぞれ一方のみ重畳印加すると可成り理想電極配置の場合に接近し、補正効果が大きいことを示している。尚 $a/q$ の比を求めると $a=2qU/V$ で $a=0.2$ ,  $q=0.1$ の点と原点を結ぶ直線が直流電圧と高周波電圧の値の等しい点の直線であり、図6乃至図8に示す一番上側に存在する理想電極配置の場合でもイオン安定透過領

域は高周波電圧値に比べて直流電圧値の方が小さく直流電圧値が高周波電圧値の2.0%未満の処に存在している。図示は省略したが、補正直流電圧と補正高周波電圧の両者を同時重畳印加するとより理想電極配置の場合に接近しより良い性能を示すことになる。実使用の場合には、重畳印加する補正電圧値を手動で微調整し、質量既知のサンプライオンを使用し、イオン検出装置10が1個以上のイオン透過を確認するとき安定透過領域内にあることを知って $a-q$ 安定透過領域図を描く。これを用いてイオン透過率及び質量分解能を求めて適否を判断し、補正電圧設定値を決定することになる。

【0035】次に補正電圧を自動設定する本発明による第2の実施例を図9、図10により説明する。図1の第1の実施例との相異点は、主電源装置6に自動テストパターン発生装置12を接続したこと、形状誤差補正電源装置7に形状誤差補正電圧調整装置13を接続したこと、形状誤差補正電圧調整装置13を自動テストパターン発生装置12に連動させイオン検出装置10の出力と主電圧とを取込んで制御するようにしたことである。その他の点においては図1の第1の実施例と同一である。この自動テストパターン発生装置12と形状誤差補正電圧調整装置13とを備える目的は、形状誤差補正電源装置7の各ロッド電極毎の形状誤差補正電圧設定作業を自動化することにある。図10に補正電圧自動設定の過程を示す。入力された製品検査データを使って各ロッド電極の測定配置形状誤差を入力する。デフォルト値は誤差なし、即ち理想電極配置とする。測定配置形状誤差により正規化形状誤差の平均値 $dR$  (mean) を計算する。 $h=2$ を用い補正直流電圧 $dU$ と補正高周波電圧 $dV$ を計算する。次に、質量既知のサンプライオンを用い各ロッド電極毎に形状誤差補正電圧を微小変化させてテストパターン主電源電圧を印加する。テストパターンは、図6乃至図8に示す $a-q$ 安定透過領域図の理想電極配置における三角形の頂点付近の図形を求めるために直流電圧 $U$ と高周波電圧 $V$ との組合せを順次変化させるものである。三角形の頂点より少し高い直流電圧 $U$ をセットして高周波電圧 $V$ を変化させ次に直流電圧 $U$ を少し下げて再び高周波電圧 $V$ を変化させる。この繰返しを或る範囲に亘って行い、その間にイオンの透過、不透過をイオン検出装置の出力で判断して三角形頂点付近の $a-q$ 安定透過領域図データを蓄積する。 $a-q$ 安定透過領域の正規化直流電圧指数 $a$ の値が最大になる形状誤差補正電圧条件、あるいはその測定条件での正規化直流電圧指数 $a$ の最高値 $a_m$ に対して或る一定幅 $a_m \cdot C$  ( $C$ は一定値) だけ低い正規化直流電圧指数 $a$ の値における安定透過領域の正規化高周波電圧指数 $q$ の幅を計算する。この計算値が一定値以下の形状誤差補正電圧条件を自動テストパターン発生装置12と形状誤差補正電圧調整装置13とによって探究し、見出された場合にその補正電圧条件を形状誤差補正電源

装置に自動設定する。本実施例においては、正規化直流電圧指数 $a$ の値は0.25乃至0.22の間を0.005幅で変化させ、同一 $a$ の値での正規化高周波電圧指数 $q$ の値は0.65乃至0.75の間を0.005幅で変化させた。そして直線補間法を用いて正規化直流電圧指数 $a$ の最高値 $a_m$ を求める。 $C=0.05$ として、即ち、0.95 $a_m$ の正規化直流電圧指数 $a$ の値における正規化高周波電圧指数 $q$ の透過領域幅 $\Delta q$ の値を求める。 $a_m$ の値が0.235以上で $\Delta q$ の値が0.0353以下であれば補正電圧設定条件を満足する。設定条件を満足しない場合は既実施のサンプライオンテストデータを検証して $a_m$ の値が増加する方向に補正電圧の値を変化させる。既実施サンプルデータ不足の時点では、先ず補正電圧値を増加させて2点、次に減少させて2点を探り、 $a_m$ の変化方向を見定める。形状誤差補正電圧値を変更するロッド電極は、2, 3, 4, 5の順序とするが、他の電極の補正電圧条件を一定にして例えばロッド電極2の補正電圧値だけを変化させてその条件下での $a_m$ の値が最高になる補正電圧値を決定する。次に補正電圧値を変化させるロッド電極を変え、 $a_m$ の値が最高になる補正電圧値を決定し、これを繰す。補正電圧値 $dU$ ,  $dV$ の変化の幅は $a_m$ を生む直流電圧 $U_m$ と高周波電圧 $V_m$ のそれぞれ1%の値とした。 $dU$ ,  $dV$ の再設定が完了した場合はテストパターンによるサンプライオンテストに戻り、補正電圧の設定条件が満足されるまで繰返し補正電圧値 $dU$ ,  $dV$ の再設定を実施する。補正電圧設定条件が満足された場合には主電源装置を質量分析モードに切換え、形状誤差補正電源装置に設定した補正電圧値を固定し、形状誤差補正電源装置を質量分析モードに切換えて設定作業を完了する。この自動テストパターン発生装置12と形状誤差補正電圧調整装置13のいずれか一方あるいは両者共必ずしも四重極質量分析装置内に固定設備として常駐する必要はなく、一時的設備として補正電圧設定後は接続を外して撤去して差支えない。

【0036】これら形状誤差補正電圧の重畳印加法を用いるとき、場合によっては四重極質量分析装置を他の装置と組合せる際に生ずるイオン透過中心軸の位置ずれをもカバーし、組合せ誤差による性能低下を電氣的に補償してしまうこともあり得る。この補償範囲を広くするためには、イオン検出装置10の設置位置も充分配慮する必要がある。また電極誤差の時経的变化に対しては、形状誤差補正電圧の設定をやり直すだけで容易に対応することが可能である。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、4本のロッド電極のそれぞれに理想電極位置からのロッド電極配置ずれ分に対応する補正電圧値を重畳印加することにより、四重極質量分析装置自体が組立後において保持する配置形状誤差に伴って発生する性能低下を何時でも容易に電氣的手段を用いて充分に補償することが可能になった。補償し切

11

れない儘で残る部分はロッド電極のロッド軸全長に亘って分布する配置ずれの不均一性のためであるが、実用上は問題にならない程度のものである。また、自動テストパターン発生装置と形状誤差補正電圧調整装置を使用し、これを四重極質量分析装置に接続することにより、ロッド電極の配置形状誤差の補償を適切に行うための補正電圧を自動設定することが可能になった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による第1の実施例を示す四重極質量分析装置全体の構成図である。

【図2】四重極質量分析装置のロッド電極の配置形状誤差の説明図である。

【図3】ロッド電極の配置形状誤差測定器の1例を示す説明図である。

【図4】形状誤差補正電圧設定過程を示すフローチャートである。

【図5】本発明による第1の実施例における性能補償効果シミュレーションの解析体系条件説明図である。

【図6】性能補償効果シミュレーションの結果を示す、形状誤差補正電圧無印加の場合の $a-q$ 安定透過領域図である。

【図7】性能補償効果シミュレーションの結果を示す、形状誤差直流補正電圧 $dU$ のみ重畳印加する場合の $a-q$

12

$q$ 安定透過領域図である。

【図8】性能補償効果シミュレーションの結果を示す、形状誤差高周波補正電圧 $dV$ のみ重畳印加する場合の $a-q$ 安定透過領域図である。

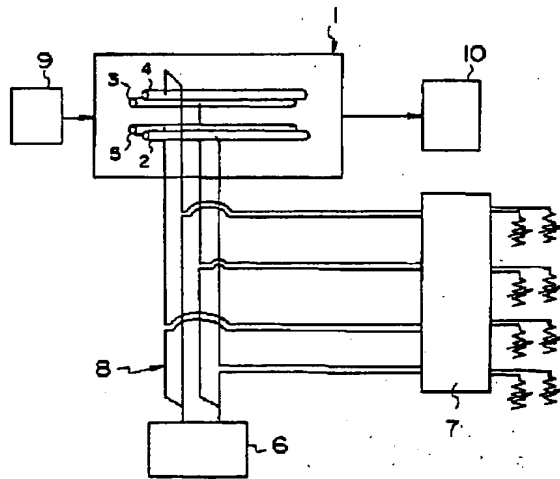
【図9】本発明による第2の実施例を示す四重極質量分析装置全体の構成図である。

【図10】本発明による第2の実施例における補正電圧自動設定過程を示すフローチャートである。

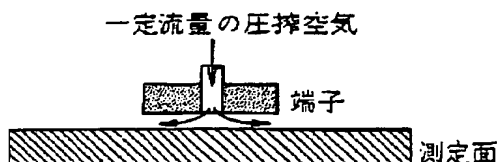
#### 【符号の説明】

- |    |                  |
|----|------------------|
| 10 | 1 四重極電極          |
|    | 2 ロッド電極          |
|    | 3 ロッド電極          |
|    | 4 ロッド電極          |
|    | 5 ロッド電極          |
|    | 6 主電源装置          |
|    | 7 形状誤差補正電源装置     |
|    | 8 配線             |
|    | 9 イオン源           |
|    | 10 イオン検出装置       |
| 20 | 11 理想電極          |
|    | 12 自動テストパターン発生装置 |
|    | 13 形状誤差補正電圧調整装置  |

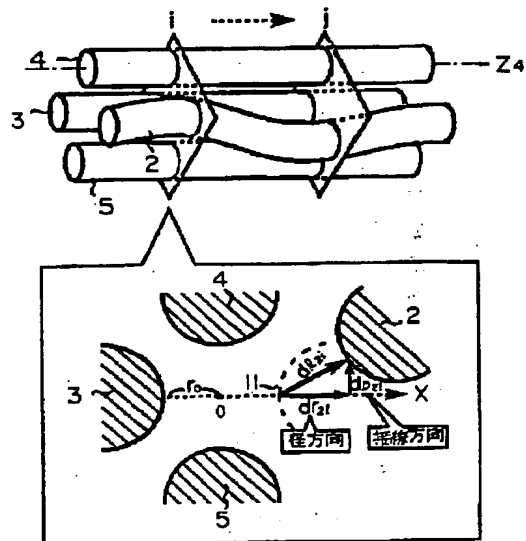
【図1】



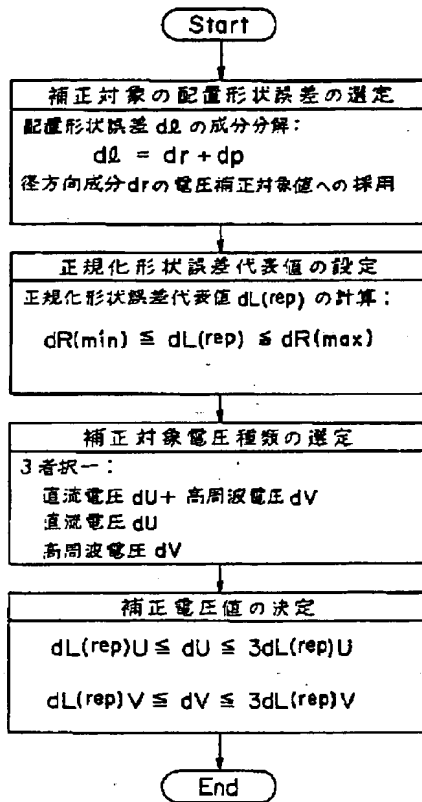
【図3】



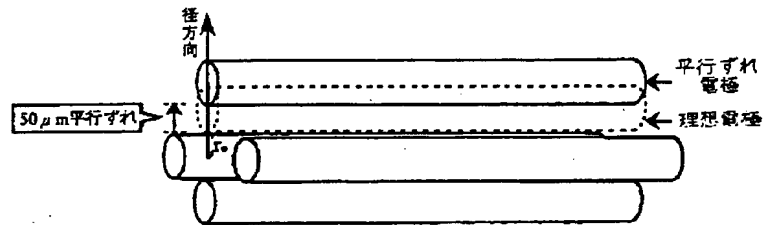
【図2】



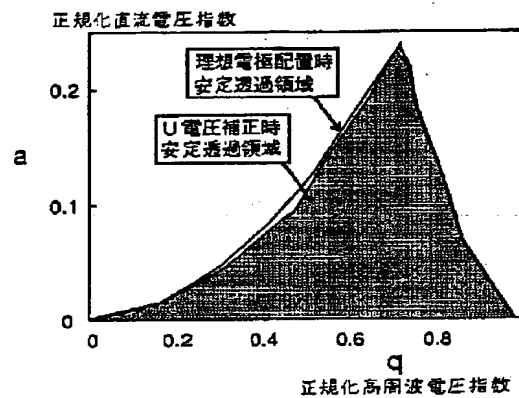
【図4】



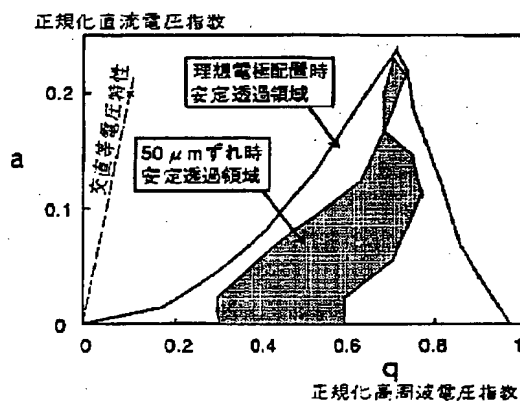
【図5】



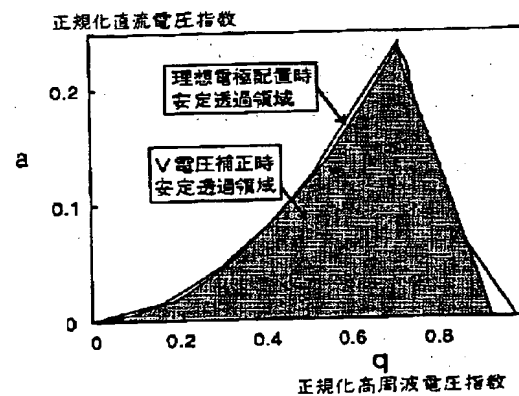
【図7】



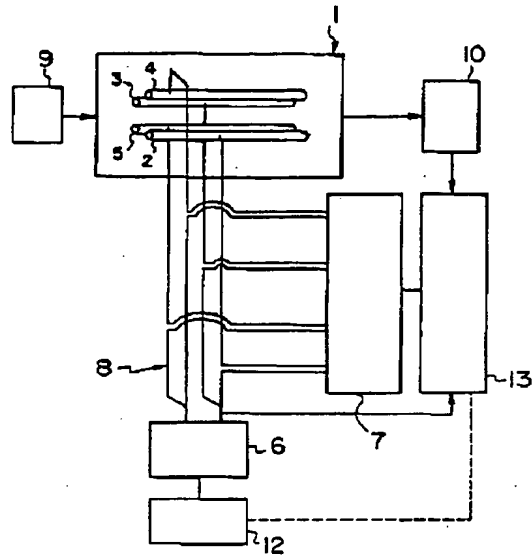
【図6】



【図8】



【図9】



【図10】

